

THIN FILM TYPE GAS SENSOR AND ITS MANUFACTURE

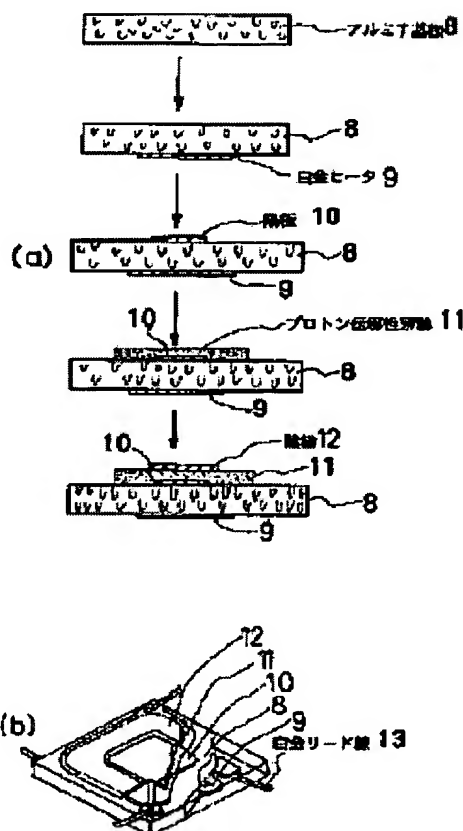
Patent number: JP8327592
Publication date: 1996-12-13
Inventor: INABA TADASHI; TAKAHASHI HIDEAKI; SAJI KEIICHI
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
Classification:
 - international: G01N27/416; G01N27/406
 - european:
Application number: JP19960103729 19960329
Priority number(s): JP19950099878 19950331; JP19960103729 19960329

Report a data error here

Abstract of JP8327592

PURPOSE: To simplify and miniaturize the structure of a thin film type gas sensor by providing a sensor element comprising a porous electrode layer, a proton-conducting solid electrolyte layer, and another porous electrode layer which are sequentially stacked on a porous ceramic substrate.

CONSTITUTION: A film of a zigzag platinum heater 9 is formed on one side of a porous alumina substrate 8 of a predetermined gas permeability by using vapor deposition method, and an anode 10 (platinum electrode), a proton-conducting thin film 11, and a cathode 12 (platinum electrode) are sequentially stacked on the other side to obtain a sensor element for use in a limiting current type sensor. A platinum lead wire 13 and a means for limiting gas to be measured to the sensor element are incorporated into the sensor element to constitute the limiting current type sensor, thereby, the sensor is given a simplified structure and capable of miniaturization. Because a proton-conducting solid electrolyte thin film 6 shows high electric conductivity and good proton conductivity, the internal resistance of the sensor element is reduced, and measurements of hydrogen concentrations over a wide range are made possible. Further, the voltage applied to the sensor is varied so that the concentrations of not only hydrogen, carbon monoxide, and hydrogen carbide gas but also steam can be detected.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-327592

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int. Cl. ⁶

G01N 27/416
27/406

識別記号

F I

G01N 27/46
27/58

311 H
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全12頁)

(21) 出願番号 特願平8-103729

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(31) 優先権主張番号 特願平7-99878

(32) 優先日 平7(1995)3月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 稲葉 忠司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 高橋 英昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 佐治 啓市

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 萼 経夫 (外2名)

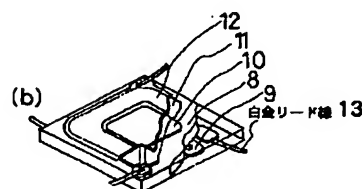
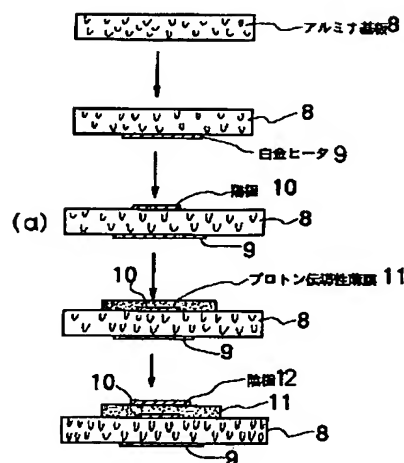
(54) 【発明の名称】 薄膜式ガスセンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 薄膜式ガスセンサ及びその製造方法を提供する。

【構成】 多孔質セラミック基板（アルミナ基板8）上に、多孔質電極層（陽極10）、プロトン伝導性固体電解質蒸着層（プロトン伝導性薄膜11）、多孔質電極層（陰極12）が順次積層され、所望により加熱部（白金ヒータ9）や白金リード線13が設けられて構成されたセンサ素子を備えてなる薄膜式ガスセンサ、並びに蒸着法により前記多孔質電極層及び前記プロトン伝導性固体電解質蒸着層を形成してなる、その製造方法。

【効果】 本センサは電解質の抵抗が非常に小さく、測定精度及び再現性に優れ、信頼性が高く、構造が簡単で容易に得ることができ、且つ著しく小形化可能である。

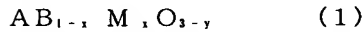


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質セラミック基板上に、多孔質電極層、プロトン伝導性固体電解質蒸着層、多孔質電極層が順次積層されて構成されたセンサ素子を備えてなることを特徴とする薄膜式ガスセンサ。

【請求項 2】 プロトン伝導性固体電解質が一般式

(1) :



〔式中、AはCa, Ba, Srから選択された少なくとも1種の元素を表わし、BはZr, Ceから選択された少なくとも1種の元素を表わし、MはYb, Y, Sc, Zn, Nd, Mg, In, Sm, Dy, Eu, Ho, Gd, Tm, Ca, Laから選択された少なくとも1種の元素を表わし、 $0 \leq x, y \leq 0.5$ である〕で表わされるペロブスカイト型複合酸化物であり、ガス分子不透過性であり、粒界抵抗が粒子抵抗の半分以下であることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜式ガスセンサ。

【請求項 3】 電極がPt, Pd, Rh, Re, Ni, W, Fe, Ag, Auから選択された少なくとも1種の金属元素からなることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜式ガスセンサ。

【請求項 4】 多孔質セラミック基板が多孔質アルミナ基板であり、且つガス通気率が $0.05 \sim 0.5 \text{ mL} \cdot \text{mm} / \text{atm} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜式ガスセンサ。

【請求項 5】 多孔質セラミック基板のセンサ素子部が設けられた側又はその反対側に加熱部が設けられ、且つ薄膜限界電流式ガスセンサであることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜式ガスセンサ。

【請求項 6】 多孔質セラミック基板上に、蒸着法により、多孔質電極層、プロトン伝導性固体電解質層、多孔質電極層を順次積層形成してセンサ素子を得、該センサ素子を組み込んでなることを特徴とする薄膜式ガスセンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薄膜式ガスセンサ及びその製造方法、更に詳しくは、プロトン伝導性固体電解質蒸着層を有することにより前記電解質の抵抗が非常に小さくなり、測定精度及び再現性に優れ、信頼性が高く、構造が簡単で且つ著しく小形化可能な薄膜式ガスセンサ、並びに蒸着法を用いて基板上に電極層、前記電解質層、電極層を順次積層形成することからなる、その製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高温で特定のイオンのみを伝導する固体電解質の基礎研究、更に、その応用開発が精力的に進められている。種々の固体電解質の中でも、酸素イオン伝導体を用いた固体電解質は古くから基礎研究がなされており、又、その応用に関しても、例えば自動車の

エンジン制御用 O_2 センサ、更に、金属の溶解・凝固プロセス管理用酸素濃度測定センサとして実用化されている。

【0003】一方、高温で良好なプロトン伝導性を示す固体電解質の研究は、1980年代に岩原(名大)らによって精力的に行われ、 SrCeO_3 、 CaZrO_3 等のCe又はZrの一部を3価のカチオンで置換したペロブスカイト型酸化物が、高温で高いプロトン伝導性を発現することが明らかにされた。これを機に、ペロブスカイト型酸化物を利用した燃料電池、水素生成装置、化学センサ等の検討が進められている。

【0004】高温プロトン伝導性酸化物(固体電解質)を用いた化学センサとしては、主として濃淡電池起電力を利用したガス(例えば、水素や水蒸気など)センサが研究されている。これらのセンサは金属の水素脆性の原因となる熔融金属中の水素濃度を管理するセンサとして注目され、これまでに例えば、焼結法にて作成された素子〔一端が閉鎖された筒状(コップ型)の電解質からなる素子〕を用いて熔融アルミニウム中の水素濃度を検知する濃淡電池式(起電力型)水素濃度センサが実用化されている。

【0005】又、限界電流式水素濃度センサも研究されており、例えば特開昭62-269054号公報には、プロトン伝導性固体電解質(焼結体)の一方の面にアノード電極を設け、他方の面にカソード電極を設け、アノード電極の上を、小孔付きキャップでアノード電極と前記キャップとの間に間隙を設けて覆ったセンサ素子が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、イオン伝導体を用いたガスセンサは、濃淡電池式と限界電流式に大別されるが、この両方式にはそれぞれ特徴がある。すなわち、濃淡電池式ガスセンサは、微量のガス濃度を高精度に測定できる反面、出力には直線性がないため、出力補正回路が必要である。これに対し限界電流式センサは、ガス濃度に対し出力が直線的に得られるので、広範囲の濃度測定が可能である。又、濃淡電池式センサで必要とされる基準極を必要とせず構造が簡単である。このことから、広範囲の濃度測定が必要な場合には限界電流式センサが都合が良い。

【0007】ところで、従来報告されているプロトン伝導性酸化物は、導電率が酸素イオン伝導性酸化物(8mol%YSZ)に比べて1~3桁小さく、電解質抵抗が非常に大きい。よって、高温プロトン伝導性酸化物を限界電流式センサに適用した場合には、①全抵抗が大きいことから大きな電流を流すことができず、S/N比が小さく精度が悪い、②全抵抗に占める電解質抵抗の割合が大きく広範囲の濃度測定を行うことができない、といった問題があった。このため、被測定ガスの濃度に合わせて気体拡散孔の大きさを変化させなければならなかったの

で、一つの拡散制御体（センサ素子に達する被測定ガスの量を制限するためのもの）で広範囲の濃度測定が可能な限界電流式センサを実現するためには、電解質抵抗の低減が大きな課題となっていた。

【0008】プロトン伝導体の抵抗を低減する方法としては、例えば電解質を薄膜化することにより抵抗を低減する（導電率を向上させる）方法が考えられる。しかしながら、従来プロトン伝導機能は焼結法でしか得られておらず、焼結法では例えば膜厚数十 μm まで薄膜化することは困難なので、極めて薄いプロトン伝導性固体電解質は従来得られていない。又、プロトンは固体電解質の結晶粒内を移動するため、焼結法により得られた焼結体では粒子と粒子の間に介在する粒界が全体の抵抗を増大させていた。

【0009】又、従来のプロトン伝導性固体電解質を用いた限界電流式センサは水素しか検出できなかった。通常、これらのセンサが多用される還元雰囲気には水蒸気（水）、更には、炭化水素（HC）ガス、一酸化炭素（CO）、水素（ H_2 ）が存在する。しかしながら、水素及び水蒸気（水）の濃度を同時に測定し、更には一酸化炭素や炭化水素ガスの濃度を測定することは、従来、報告例がない。それ故、従来は詳細な雰囲気検知や雰囲気制御が不可能であった。

【0010】更に、従来のプロトン伝導性固体電解質を用いた限界電流式センサは、固体電解質として焼結体を用いていたので、センサ素子の熱容量が大きくなり、それ故、センサ素子を最適な測定温度にするためには発熱量の大きな電解質加熱装置を設けなければならず、又、センサ素子の昇温性も悪く且つ不均一に加熱される可能性もあった。したがって、従来はセンサの初期作動性の向上や小型化が図れず、又、充分な信頼性が得られないという問題があった。

【0011】本発明は前記従来技術の問題点を解決するためのものである。本発明において、固体電解質の粒界抵抗が低減されて高いプロトン伝導性を有するプロトン伝導性固体電解質膜の成膜法を確立した。又、センサ素子の内部抵抗が低減されると共に、水素濃度更に水蒸気濃度の測定範囲が広く、再現性に優れ、信頼性の高い薄膜式ガスセンサが得られた。それ故、本発明の目的とするところは、緻密なプロトン伝導性固体電解質薄膜を備えた薄膜式ガスセンサ、並びに前記プロトン伝導性固体電解質薄膜を容易に得ることができる前記薄膜式ガスセンサの製造方法を提供することにある。

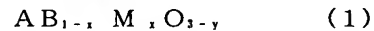
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高エネルギー蒸着が可能なPVD法を用いることにより、電解質抵抗（一般に粒子抵抗と粒界抵抗からなる）に占める粒界抵抗の割合が小さく、プロトン導電率の高いプロトン伝導性固体電解質薄膜が得られることを見出し、且つ前記薄膜をセンサに採用することにより、水素、水蒸気、

一酸化炭素、炭化水素ガスの各々の濃度を広範囲で測定することができる薄膜式ガスセンサを想到した。

【0013】すなわち本発明の薄膜式ガスセンサは、多孔質セラミック基板上に、多孔質電極層、プロトン伝導性固体電解質蒸着層、多孔質電極層が順次積層されて構成されたセンサ素子を備えてなることを特徴とする。

【0014】プロトン伝導性固体電解質としては、例えば、一般式（1）：



【式中、AはCa, Ba, Srから選択された少なくとも1種の元素を表わし、BはZr, Ceから選択された少なくとも1種の元素を表わし、MはYb, Y, Sc, Zn, Nd, Mg, In, Sm, Dy, Eu, Ho, Gd, Tm, Laから選択された少なくとも1種の元素を表わし、 $0 \leq x, y \leq 0.5$ である】で表わされるペロブスカイト型複合酸化物が好ましい。又、前記物質の性状は、ガス分子不透過性であり（例えば、酸化物の理論密度の90%以上の密度を有する程に緻密である）、粒界抵抗が粒子抵抗の半分以下であることが好ましい。粒界抵抗の低減は、導電率の向上に有効である。

【0015】電極は適する金属材料から形成されていてよいが、例えばPt, Pd, Rh, Re, Ni, W, Fe, Ag, Auから選択された少なくとも1種の金属元素からなることが好ましい。電極の大きさや形状は、センサ素子の大きさや形状に応じて適宜選択する。

【0016】多孔質セラミック基板は、耐火性で入手及び取り扱いの容易な適するセラミック材料から形成されていてよい。多孔質セラミック基板において、ガス通気率が $0.05 \sim 0.5 \text{ mL} \cdot \text{mm} / \text{atm} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ であるものが好ましい。多孔質セラミック基板の大きさや形状は、目的とするセンサ素子が得られる範囲内で決定する。多孔質アルミナ基板は特に好ましい。

【0017】センサ素子を好適に作動させるためには、センサ素子を加熱するための加熱手段（例えばヒータ）を適する位置に設けるとよい。ヒータなどの加熱手段を設ける加熱部を多孔質セラミック基板のセンサ素子部が設けられた側又はその反対側に設けると、センサ素子を容易且つ効率よく加熱することができてよい。

【0018】本発明の薄膜式ガスセンサは、濃淡電池式であってもよいし、又は限界電流式であってもよいが、構造が簡単で且つ広範囲の濃度測定が可能であるなどの点から、薄膜限界電流式ガスセンサが好ましい。センサ素子への被測定ガスの流入を制限する手段としては、限界電流式酸素濃度センサにおける慣用手段、例えば

（a）センサ素子を、多孔質セラミックを用いたガス拡散律速層で被覆する方法、（b）センサ素子上に間隙を設けて、センサ素子を小さな孔を有するキャップで覆う方法、等の種々の方法を用いてよい。

【0019】本発明の薄膜式ガスセンサにおけるプロトン伝導性固体電解質層は、スパッタリングなどの蒸着法

を用いて形成する必要があるが、多孔質電極層は例えば印刷法などの他の方法を用いて形成してもよい。多孔質セラミック基板上に、蒸着法により、多孔質電極層、プロトン伝導性固体電解質層、多孔質電極層を順次積層形成すると、非常に生産効率よくセンサ素子を得ることができる。前記センサ素子を慣用の方法（例えば、限界電流式酸素濃度センサの分野で慣用の方法）で組み込むと、本発明の薄膜式ガスセンサを製造することができる。

【 0 0 2 0 】

【作用】導電率が高く、良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導性固体電解質薄膜が容易に得られるようになったことから、ガス検知部と加熱部を一体化した小形センサ素子が形成可能となった。このことからセンサの消費電力が低減でき、始動時間も短縮できる。本センサは、内部抵抗の低減を図ったことから、同一の拡散制御体で 0 % から数十 % までの広範囲の水素濃度測定が可能となった。又、一酸化炭素濃度や炭化水素ガス濃度も測定できるようになった。更にセンサへの印加電圧を変化させることにより水素のみならず水蒸気濃度の検出も可能となった。又、得られたプロトン伝導性薄膜は、粒界抵抗の寄与が小さいため粒界に存在する不純物の影響が低減され、特性が安定性し、信頼性が向上した。

【 0 0 2 1 】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。

実施例 1 : プロトン伝導体電解質試料を作成するために、以下のような製作手順で焼結体試料、薄膜試料を製作し、成膜条件及び製作した試料の結晶性、組成、導電率特性等を検討した。

【 0 0 2 2 】 A. 試料の製作

① 焼結体試料

図 1 に焼結体試料の製作手順のフローチャートを示す。焼結法にてプロトン伝導性固体電解質（組成比： $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ ）試料を作るために、 CaO 、 ZrO_2 、 In_2O_3 をモル比 1 : 0.9 : 0.05 になるように 100.09 g : 110.89 g : 13.88

2 g の割合で調合してアルミナ製ポットの中にメノウボール、メタノール液と共に入れ、ボールミルにて約 10 時間回転させて混合した。所定の混合作業が終わった後、乾燥した。しかる後、上記混合原料をアルミナ磁器製の容器に入れ、シリコニット電気炉にて、大気中で昇温スピード 350℃/h の速度で 1300℃まで昇温して 5 時間保持した。その後、電源を切り室温まで下げて原料の仮焼を完了した。仮焼が終わった原料をメノウボールにて粉碎し一次粒子を作った。その後、水にポリビニールアルコール（PVA）を 10 % 溶解した PVA 溶液を加え、仮焼した原料を造粒した。次いで、造粒した粉末を 120℃で 30 分乾燥し、乾燥粉末を作った。この乾燥粉末を直径 10 mm の型に約 1 g 入れ、単位平方センチメートル当たり 700 ~ 900 Kg の圧力でプレスした。次いで、成形したペレットを大気中で昇温スピード 350℃/h で 600℃まで昇温した。600℃で 2 時間保持した後、引き続き、昇温スピード 350℃/h で 1400℃まで昇温し、10 時間保持し、その後電気炉の電源を切り大気中で除冷した。

【 0 0 2 3 】焼成を完了したペレットの表面にはガラス質が析出していた。これは、プロトン伝導の妨げになる。よって、析出したガラス質を取り除くため、研磨粉 # 1200 にて表面から約 200 μm 研磨して上下面を削り採った。その後、研磨粉 # 200 にかえて仕上げ研磨をした。そして、50 % HF 溶液中で 10 時間エッチングし、純水中で約 1 時間超音波洗浄し、その後、純水にて洗浄し、フレッシュな粒子表面を析出させた。析出したフレッシュなペレット上下面に、スパッタ装置にて Pt を約 0.5 μm 蒸着し 3 mm 角の電極とした。そして、Pt 電極上に直径 0.3 μm の Pt 線を接合して、抵抗測定・プロトン伝導性確認試料を作成した。

【 0 0 2 4 】 ② 薄膜試料

薄膜法による試料の作成は、シリコン又は多孔質アルミナ基板上に、市販品である $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ ターゲットを用い、RF スパッタリング装置にて下記表 1 に示す条件で成膜することにより行った。

【表 1】

表 1 : スパッタ装置による成膜条件

試料No. 条件	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
ターゲット材質	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-δ}			
スパッタ雰囲気	Ar	Ar+O ₂	Ar	Ar+O ₂
基板加熱	なし（水冷）		あり（500℃）	
入力電力（W）	200W			
時間（h）	5	5	5	5

【0025】スパッタ条件の違い、及びその後の熱処理によって得られた膜がどのような結晶構造、組成になったのかを、X線回折、EPMAにて調査した。その結果を下記表2に示す。

【表2】

表 2 : 成膜したCaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ} の分析結果

分析結果 試料No.	X線回折		EPMA による組成比分析		
	スパッタ直後	熱処理後(800℃)	Ca	Zr	In
A ₁	アモルファス	ペロブスカイト	1.00	0.84	0.12
A ₂	アモルファス	アモルファス	1.00	1.29	0.21
A ₃	アモルファス	ペロブスカイト +アモルファス	1.00	0.83	0.12
A ₄	アモルファス	アモルファス	1.00	1.45	0.19
ターゲット	ペロブスカイト		1.00	0.89	0.12

【0026】X線回折の結果によれば、成膜直後は、全ての試料がアモルファス構造を示した。しかし、その後の800℃熱処理により、ペロブスカイト型構造になる物とアモルファス構造のままで構造変化しないもののが認められた。ペロブスカイト構造となった試料A1のX線回折の結果を図2に示す。図2(a)は成膜(スパッタ)直後のアモルファス構造のX線回折図を示し、図2(b)は800℃熱処理後のペロブスカイト構造のX線回折図を示し、図2(c)は比較のためのCaZrO₃のASTMデータ(下は回折角)を示す。

【0027】EPMAによる成膜後の組成比分析結果によると、Ar雰囲気ではターゲット組成とほぼ同等の膜が得られるが、Ar+O₂ 雰囲気中で成膜した場合にはZr, Ca, Inの比が所定比とならず、組成比のずれが生じることが判った。次にペロブスカイト構造となっ

た薄膜電解質試料A1の緻密度について検討した。X線回折の結果より、この試料の格子定数は $a=5.748$ 、 $b=8.006$ 、 $c=5.590$ [Å]と算出でき、EPMAの結果より得られた膜組成CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ}を用いて試料の密度を算出した。ここで δ は0.025と仮定した。その結果、試料の密度は 4.59 g/cm^3 となり、CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3.975}の理論密度 4.67 g/cm^3 (格子定数はASTMカード値を使用)の98.4%となり、かなり緻密な膜ができていることが判った。

【0028】B. 導電率の測定

プロトン伝導体を、石英ガラス基板上にAr雰囲気下で約1μm成膜し、900℃にて熱処理した後、Pt電極を4本取り出し、導電率測定試料(薄膜)を製作した(薄膜法)。1% H₂ + 1% H₂O/N₂ 雰囲気下に試

料を放置し、4端子法にて導電率の温度依存性を調査した。又、焼結法にて製作した試料(焼結体)についても同様に導電率測定を行ない、薄膜法との比較を行なった。その結果を図3に示す。図3の測定結果より、薄膜法にて製作した試料は、焼結法にて製作した試料よりも導電率が半桁から1桁向上していることが判った。

【0029】C. プロトン伝導性の確認

薄膜法にて形成された薄膜がプロトン伝導性を有するかどうかの確認は、濃淡電池起電力試験にて調べることができる。そこで、多孔質アルミナ基板上にPt(膜厚0.5μm)/CaZrO₃, In₂O₃, O₂, (膜厚5μm)/Pt(膜厚0.5μm)の順に成膜し、積層構造の試料を製作した。起電力試験は、試料温度500℃及び900℃にて行ない、多孔質アルミナ基板の片面には基準極として10%H₂+1%H₂O/N₂ガスを導入し、他面にサンプルガスとして0.1~20%H₂+1%H₂O/H₂のガスを吹き付けた。結果を図4に示す。測定結果は、H₂ガスに対して500℃及び900℃で、次式で表わされる理論値に近い起電力が得られた。しかし、酸素ガスに対しては、殆ど起電力の発生が認められなかった。

【数1】

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

[E: 起電力, R: 気体定数, F: ファラデー定数, P₁/P₂: 分圧比]

これらの結果から、製作した試料は500~900℃の温度範囲で、酸素イオン伝導性を示さない良好なプロトン伝導体として有効に動作することが確認された。

【0030】D. 電子顕微鏡(SEM)による試料断面の観察と交流インピーダンス法による試料抵抗の検討
焼結法、薄膜法の各々の方法にて製作した試料について、断面を電子顕微鏡(SEM)にて観察して比較した。更に、交流インピーダンス法によりセンサ温度700℃、1%H₂+0.1%H₂O/N₂雰囲気下で試料抵抗を測定した。測定は、電圧振幅5mV、周波数10mHz~10MHzにて行なった。その結果をc o l e - c o l eプロットとして図5に示す。図5(a)は焼結法にて製作した試料を示し、板状のプロトン伝導性焼結体1(板厚0.3mm)の両面に薄膜状の白金電極2, 3(共に膜厚0.5μm)が形成されている。図5(b)はセンサ素子の断面図、図5(c)は図5(a)のセンサ素子の700℃での交流インピーダンス法による粒子、粒界、界面抵抗の測定結果を示す。図6(a)は薄膜法にて製作した試料を示し、板状のアルミナ基板4上に白金電極5(膜厚0.5μm)、プロトン伝導性薄膜6(膜厚5μm)、白金電極7(膜厚0.5μm)が順次形成されている。図6(b)はセンサ素子の断面図、図6(c)は図6(b)のセンサ素子の700℃で

の交流インピーダンス法による粒子、粒界、界面抵抗の測定結果を示す。

【0031】図5(c)では2つの円弧状軌跡が観測されたが、図6(c)では1つの円弧状軌跡しか観測されなかった。又、水素濃度を0.5%、5%とした時、交流インピーダンス特性は低周波側の円弧の大きさのみが変化した。ここで、一般に固体電解質の交流インピーダンス特性は図7に示す電気回路の特性により表わされ、図7中、R₁は粒子抵抗を、R₂は粒界抵抗を、R₃は電極界面抵抗を各々示すとされている。低周波側の円弧は水素ガス濃度に依存して変化したことから、この円弧は電極反応に起因する電極界面抵抗であることが判った。このことから、プロトン伝導性焼結体1の抵抗は、粒子抵抗、粒界抵抗及び界面抵抗の和からなり、プロトン伝導性薄膜6の抵抗は、粒界抵抗の小さな電解質抵抗(粒子抵抗と粒界抵抗が一緒になったもの; 主として粒子抵抗)と界面抵抗の和からなることが判った。図5(c)において、Iは粒子抵抗1.6kΩ(10MHz)を示し、IIは粒子抵抗+粒界抵抗を示し(粒界抵抗20.5kΩ)、IIIは粒子抵抗+粒界抵抗+界面抵抗を示す(界面抵抗39.9kΩ; 10MHz)。又、図6(c)において、IVは電解質抵抗30Ω(10MHz)を示し、Vは電解質抵抗+界面抵抗を示す(界面抵抗2.2kΩ; 10MHz)。

【0032】ここで、プロトン伝導性焼結体1及びプロトン伝導性薄膜6の粒子抵抗、粒界抵抗の抵抗率を算出し比較を行なった。プロトン伝導性焼結体1の粒子の低抵抗率は5.3×10³ [Ω/cm]、粒界の抵抗率は6.8×10³ [Ω/cm]であり、プロトン伝導性薄膜6の電解質抵抗率は6.4×10² [Ω/cm]であった。プロトン伝導性薄膜6の電解質抵抗率が、プロトン伝導性焼結体1の粒子抵抗率とほぼ一致することから、プロトン伝導性薄膜6では電解質抵抗に占める粒界抵抗の寄与が小さいことが判った。

【0033】実施例2: 実施例1にて得られたプロトン伝導性薄膜を用いて限界電流式センサを構成し、水素ガス濃度測定が可能であるかどうかを検討した。センサ素子の製作手順及びセンサ構造を図8に示す。図8(a)はセンサ素子の製作手順を示し、図8(a)において、蒸着法を用いて、ガス通気率0.05 [mL・mm/atm・min・cm²]の多孔質アルミナ基板8の片面に、折り返し形状(ジグザグ状)の白金ヒータ9を成膜し、他面には陽極10(白金電極)/プロトン伝導性薄膜11(組成比CaZrO₃, In₂O₃, O₂, の固体電解質)/陰極12(白金電極)を順次積層形成して限界電流式センサのセンサ素子を得た。これに白金リード線13などの必要な部品及びセンサ素子への被測定ガスの制限手段(図示せず)を組み込んで、図8(b)に示す限界電流式センサを構成した。図9(a)は図8(b)に示す限界電流式センサのセンサ素子の平面図である。

又、図9(b)に、図9(a)のセンサ素子の断面図(断面SEM写真を模式化したもの)を示す。得られた固体電解質膜は、均質で、通常空孔として観察される粒界は殆ど認められなかった。すなわち、図5(a)に特性を示すような従来の焼結センサでは粒界が観察されるが、本発明の薄膜センサでは粒界が観察されず、交流インピーダンス法を用いて示されたように、本発明の薄膜センサでは抵抗率が小さくなったことが判る。

【0034】前記センサ素子を650℃に加熱し、窒素雰囲気下で水素を0~10%の範囲で変化させた時の電流[mA]-電圧[V]特性を検討した。測定結果を図10(a)に示す。更に、印加電圧0.6Vの時の水素濃度[%]と出力電流[mA]との関係を図10(b)に示す。図10(a)の測定結果より、水素濃度に対応した飽和電流が得られ、その電流値から水素濃度の検出が可能であることが判った。又、図10(b)の関係より、水素濃度[%]に比例して出力電流[mA]が増大することが判った。

【0035】次に、1% H_2 /N $_2$ 雰囲気下で H_2 、Oを0~20%まで変化させたときの電流[mA]-電圧[V]特性を検討した。その結果を図11(a)に示す。図11(a)の特性曲線は、前述の水素雰囲気下における図10(a)の特性曲線とは異なり、印加電圧が約0.9V以上で更に大きな飽和電流を示すことが判った。又、この飽和電流は水蒸気濃度によって異なり、水蒸気濃度に対応していることが判る。このことから、印加電圧0.9V未満の飽和電流は水素濃度に対応し、それ以上の印加電圧における飽和電流は水蒸気濃度に対応していることが判った。よって、二つの異なる飽和電流を用いることにより、水素濃度と水蒸気濃度を分離して測定することができる。更に、印加電圧1.5Vの時の水素濃度[%]と出力電流[mA]との関係を図11

(b)に示す。図11(b)の関係より、水素濃度[%]に直線的に比例して出力電流[mA]が増大することが判った。

【0036】次に、水素以外の可燃性ガスの検出特性を検討した。10% H_2 、O/N $_2$ 雰囲気下でC $_2$ H $_2$ ガス又はCOガスを0~1%の間で変化させ、その時のセンサの電流-電圧特性を測定した。その結果を図12

(a), (b)に示す。C $_2$ H $_2$ ガス、COガスに対しても、各濃度に対応した飽和電流が得られることが判った。これは、C $_2$ H $_2$ ガスの直接分解による水素、又は、C $_2$ H $_2$ 、COと H_2 、Oとの反応によって生成される水素を検出しているものと考えられる。この結果か

ら、本センサは、水素や水蒸気の検出の外に、炭化水素ガスや一酸化炭素ガスといった可燃性ガスの検出にも有効であることが判った。

【0037】実施例3：多孔質アルミナ基板のガス通気率を変化させ、ガス通気率が限界電流特性に与える影響を調査した。ガス通気率が各々、約0.01、0.05、0.1、0.5、1、5[mL・mm/atm・min・cm 2]で板厚0.3mmの多孔質アルミナ基板を使用し、実施例1と同様の方法で限界電流式センサを製作した。センサ素子を650℃に加熱し、ガス流量5[L/min]、1% H_2 、O+1% H_2 /N $_2$ の雰囲気下でその限界電流特性を測定した。そして、印加電圧0.6Vの時の飽和電流を求め、基板のガス通気率[mL・mm/atm・min・cm 2]と飽和電流[mA]の関係を検討した。結果を図13に示す。本結果より、ガス通気率が0.05~0.5[mL・mm/atm・min・cm 2]の範囲で、飽和電流とガス通気率が比例することが判った。このことから水素ガス拡散制御基板としては、0.05~0.5[mL・mm/atm・min・cm 2]のガス通気率をもった多孔質基板が望ましいことが判った。

【0038】実施例4：プロトン伝導体(プロトン伝導性薄膜)を構成する元素以外の物(不純物)が成膜中に混入した場合、プロトン伝導性が低下する。よって、どの程度の混入量までならば問題はないのかを明らかにするために以下の様な検討を行なった。前記検討は、電解質膜中に予め不純物を混入させ、水素濃度起電力試験によりその影響を検討する方法で行なった。試料は、多孔質アルミナ基板上に白金電極/プロトン伝導体薄膜/白金電極の順に積層し、製作した。プロトン伝導性薄膜は、CaZr $_{0.9}$ 、In $_{0.1}$ O $_3$ 、ターゲット上にFe、Ni、Crの碎片(数mm角)を置き、不純物を混入させて成膜した。尚、不純物の混入量の変更は、碎片の大きさを変え、EPMAによるX線強度比でFe、Ni、Crの分析値が0.01、0.05、1、2近傍になるように調製することにより行なった。水素濃度起電力試験の結果を下記表3に示す。評価は、良い[○]、普通[△]、悪い[×]の3段階定性評価にて行なった。本結果より、プロトン伝導体への不純物混入量が0.1%以内であればプロトン伝導性に与える影響が小さいことが判った。

【0039】

【表3】

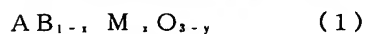
表 3 : 固体電解質中の不純物の量と特性の関係

特 性 不純物とその量 (X線感度比)		起 電 力 (0.1% H ₂ / 電解質 / 10% H ₂)	評 価
F e	0	0.14 V	○
	0.12	0.14 V	○
	0.43	0.12 V	△
	0.8	0.05 V	×
	1.6	0.01 V	×
N i	0	0.14 V	○
	0.08	0.13 V	○
	0.45	0.08 V	×
	0.93	0.05 V	×
	1.4	0.01 V	×
C r	0	0.14 V	○
	0.09	0.15 V	○
	0.32	0.01 V	×
	0.70	0.001 V	×
	1.55	0.001 V	×

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】本発明の薄膜式ガスセンサは、多孔質セラミック基板上に、多孔質電極層、プロトン伝導性固体電解質蒸着層、多孔質電極層が順次積層されて構成されたセンサ素子を備えてなるため、構造が簡単で且つ著しく小形化可能である。又、プロトン伝導性固体電解質薄膜（蒸着層）は導電率が高く、良好なプロトン伝導性を示すので、センサ素子の内部抵抗が低減され、例えば0%から数十%までの広範囲の水素濃度測定が可能となるなど適用範囲が広い。更にセンサへの印加電圧を変化させることにより水素、一酸化炭素、炭化水素ガスのみならず水蒸気濃度の検出も可能となり、水素センサ、一酸化炭素センサ、炭化水素ガスセンサ及び／又は水蒸気センサとして使用可能である。又、プロトン伝導性固体電解質薄膜は、粒界抵抗の寄与が小さいため粒界に存在する不純物の影響が低減されたので、センサ素子の特性が安定性し、耐久性及び信頼性が向上した。

【 0 0 4 1 】本発明の薄膜式ガスセンサにおいて、プロトン伝導性固体電解質が一般式（1）：



〔式中、AはCa, Ba, Srから選択された少なくとも1種の元素を表わし、BはZr, Ceから選択された少なくとも1種の元素を表わし、MはYb, Y, Sc, Zn, Nd, Mg, In, Sm, Dy, Eu, Ho, Gd, Tm, Laから選択された少なくとも1種の

元素を表わし、 $0 \leq x, y \leq 0.5$ である〕で表わされるペロブスカイト型複合酸化物であり、ガス分子不透過性であり、粒界抵抗が粒子抵抗の半分以下であるものは、測定精度及び再現性に優れ、信頼性が高い。

【 0 0 4 2 】電極を、Pt, Pd, Rh, Re, Ni, W, Fe, Ag, Auから選択された少なくとも1種の金属元素で形成すると、良好な性能の多孔質電極を容易に得ることができる。

【 0 0 4 3 】多孔質セラミック基板が多孔質アルミナ基板であり、且つガス通気率が $0.05 \sim 0.5 \text{ mL} \cdot \text{mm} / \text{atm} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ である本発明の薄膜式ガスセンサは、好ましい性状の前記アルミナ基板の入手が容易で使用し易く、又、センサ特性において飽和電流とガス通気率が比例しているの、センサ特性が安定している。

【 0 0 4 4 】本発明の薄膜式ガスセンサにおいて、多孔質セラミック基板のセンサ素子部が設けられた側又はその反対側に加熱部が設けられ、且つ薄膜限界電流式ガスセンサであるものは、ガス検知部と加熱部が一体化されているので、センサ素子の形状を非常に小型に形成することができる。又、センサ素子の加熱効率が良いのでセンサの消費電力を低減することができ、更に、センサの始動時間を短縮することができるので、センサの始動性が良い。

【 0 0 4 5 】本発明の薄膜式ガスセンサの製造方法は、

多孔質セラミック基板に、蒸着法により、多孔質電極層、プロトン伝導性固体電解質層、多孔質電極層を順次積層形成してセンサ素子を得、該センサ素子を組み込んでなるため、上述の如き優れた性能を有する本発明の薄膜式ガスセンサを、容易且つ生産効率良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】プロトン伝導性焼結体の製作手順の一例のフローチャートである。

【図 2】プロトン伝導性固体電解質試料の X 線回折の結果を示す図である。

【図 3】薄膜試料と焼結体試料の導電率の測定結果を示す図である。

【図 4】薄膜法にて形成された薄膜試料の濃淡電池起電力試験の測定結果を示す図である。

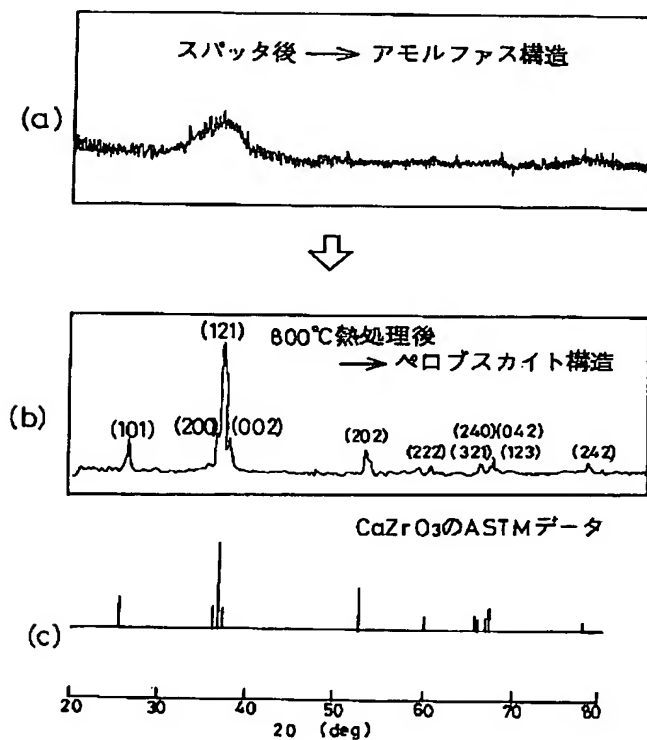
【図 5】焼結法にて製作した試料についての、交流インピーダンス法による試験結果を示す図である。

【図 6】薄膜法にて製作した試料についての、交流インピーダンス法による試験結果を示す図である。

【図 7】固体電解質の交流インピーダンス特性を示す電気回路についての説明図である。

【図 8】本発明におけるセンサ素子の一例の製作手順及びセンサ構造を示す説明図である。

【図 2】



【図 9】本発明におけるセンサ素子の一例の平面図及び断面図である。

【図 10】本発明におけるセンサ素子を 650℃ に加熱し、窒素雰囲気下で水素を 0～10% の範囲で変化させた時の電流－電圧特性の説明図である。

【図 11】本発明におけるセンサ素子の、1% H₂ / N₂、雰囲気下で H₂ O を 0～20% まで変化させたときの電流－電圧特性の説明図である。

【図 12】本発明におけるセンサ素子の、10% H₂ O / N₂、雰囲気下でプロパン (C₃H₈) ガス又は一酸化炭素 (CO) ガスを 0～1% まで変化させたときの電流－電圧特性の説明図である。

【図 13】本発明における多孔質セラミック基板のガス通気率と飽和電流の関係を示す図である。

【符号の説明】

1 : プロトン伝導性焼結体

2, 3, 5, 7 : 白金電極

4, 8 : アルミナ基板

6, 11 : プロトン伝導性薄膜

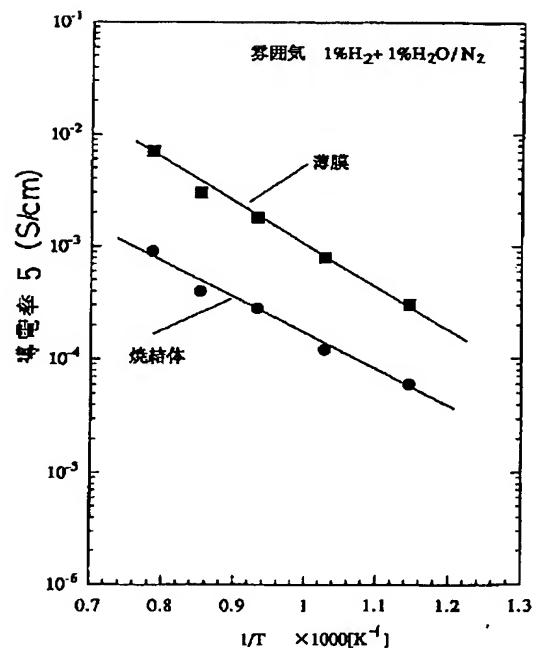
9 : 白金ヒータ

10 : 陽極

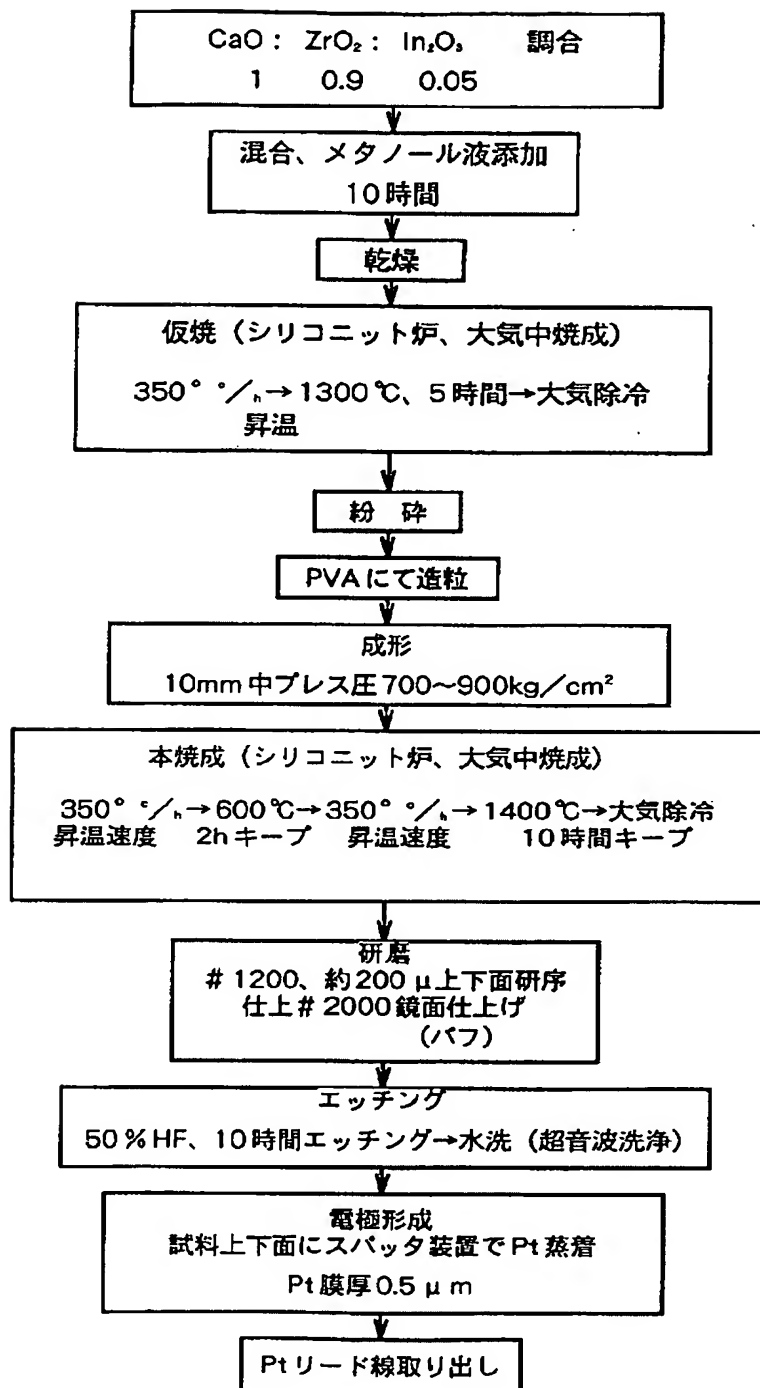
12 : 陰極

13 : 白金リード線

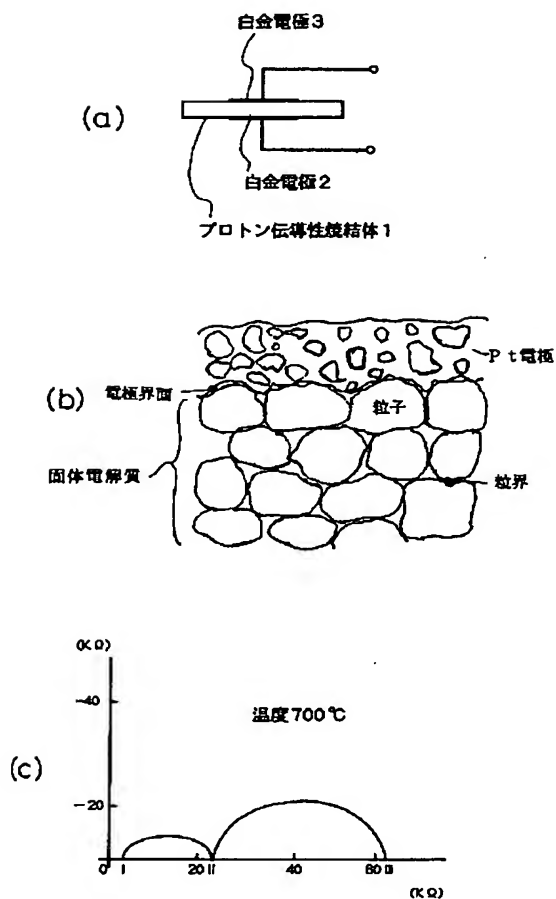
【図 3】



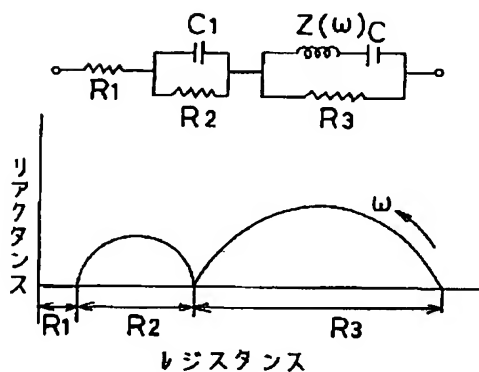
【図 1】



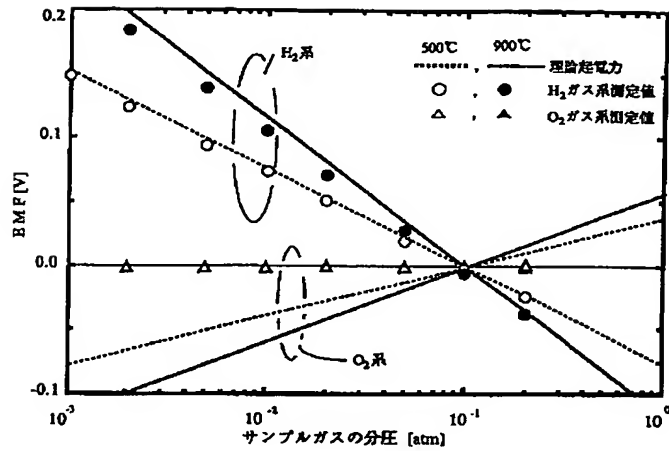
【図 5】



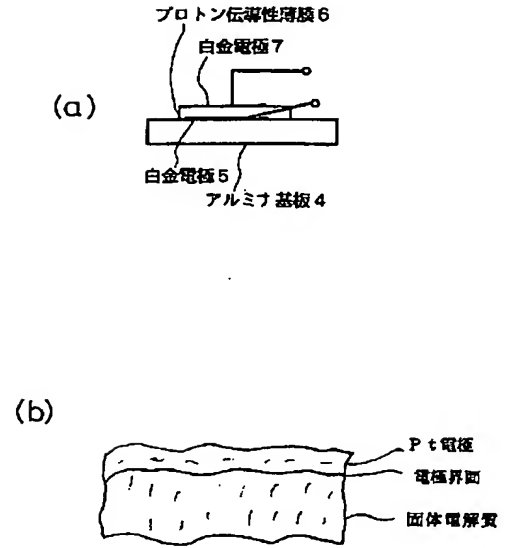
【図 7】



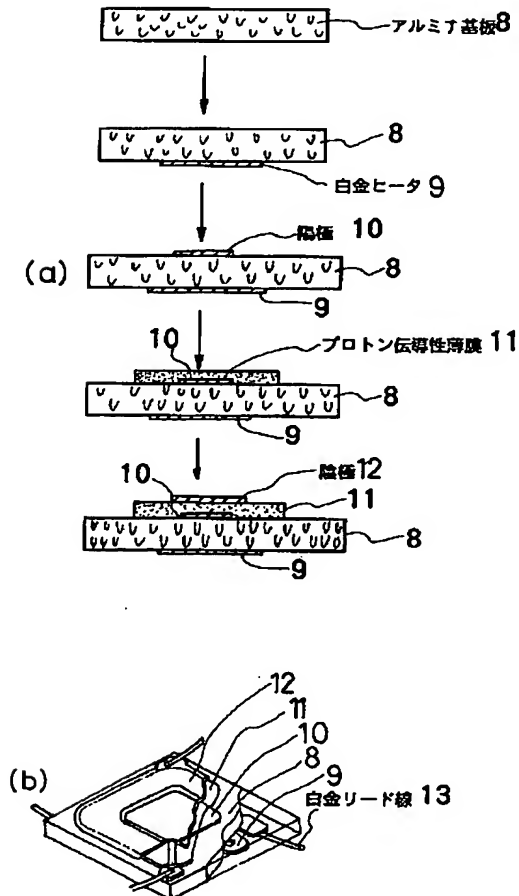
【図 4】



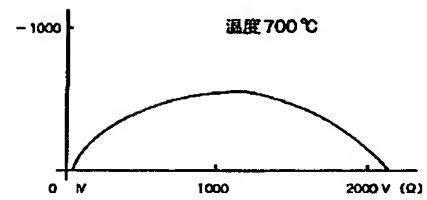
【図 6】



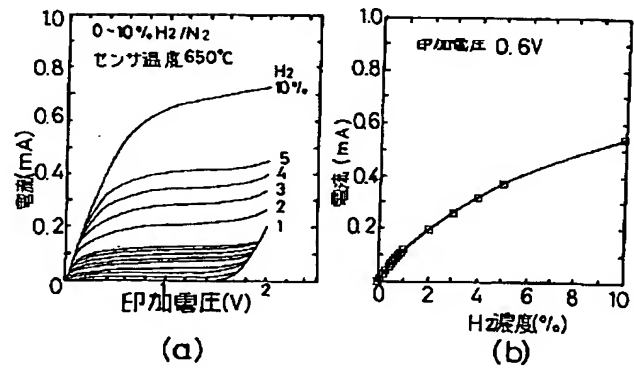
【図 8】



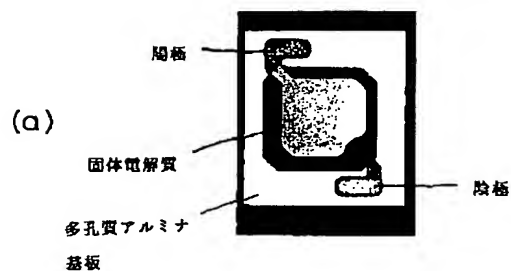
(c)



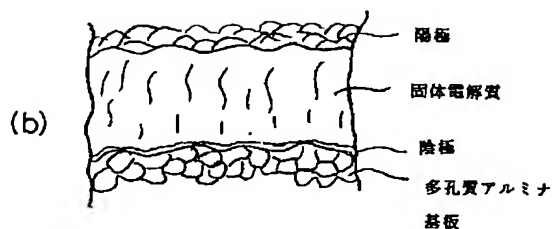
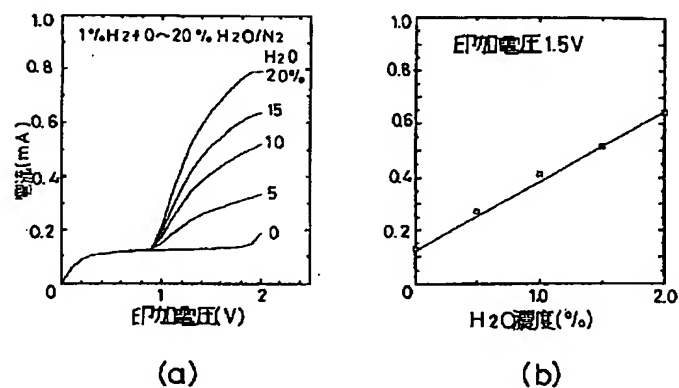
【図 10】



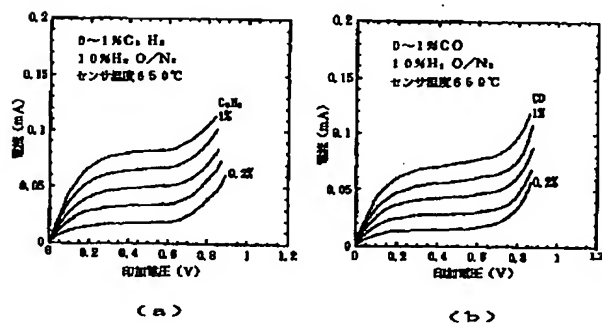
【図 9】



【図 11】



【図 12】



【図 13】

